

1/5/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.  
009975598 \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 1994-243311/\*199430\*  
XRAM Acc No: C94-111064  
XRPX Acc No: N94-191933

Photographic paper support having resistance to absorption/penetration of developer - comprises film-formable resin on both sides of paper base contg anionic polyacrylamide, water-soluble aluminium salt, and amphoteric polyacrylamide

Patent Assignee: FUJI PHOTO FILM CO LTD (FUJF )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 6175277	A	19940624	JP 92352068	A	19921208	199430 B

Priority Applications (No Type Date): JP 92352068 A 19921208

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 6175277	A	6	G03C-001/79	

Abstract (Basic): JP 6175277 A

Photographic paper support comprises a paper base and film-formable resin layers coated on both sides of the base. The paper base contains (a) anionic polyacrylamide, (b) amphoteric polyacrylamide, and (c) water-soluble Al salt.

Also claimed is a paper base contg. an alkylketene dimer and/or amide of epoxy-substd. higher fatty acid, in addition to the above ingredients, and having pH of 6-8 adjusted during slurry stage in advance of paper machine process.

USE/ADVANTAGE - Paper base used for the support has following advantages; (1) it is a neutral paper (2) it uses raw materials which are reliably easy to handle and does not pollute the manufacturing space and (3) it reduces water retention at the paper machine stage and (4) the support made of the base is resistant to absorption/penetration of developer soln. Consequently, it is applied to colour and black-and-white photographic papers, in general.

In an example, a paper base was mfd. from the composite consisting of (1) slurry of LBKP/LBSP/NBSP (70/15/15) mixt. (2) acrylic acid/acrylamide copolymer (10/90 in mol. ratio, average mol. wt. of 800,000), (3) acrylamide/itaconic acid/dimethylaminopropyl-acrylamide copolymer (93/3/4 in molar ratio, mol. wt. 800,000), (4) Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, (5) polyamide-polyamine epichlorohydrin, (6) epoxy-substd. behenamide and (7) NaOH to adjust pH to 7. After activating the surface by corona discharge, polyethylene layer (specific gravity 0.980) contg. TiO<sub>2</sub> was provided on both sides of the base with the thickness of 30 micron to complete the paper support.

Dwg.0/0

Title Terms: PHOTOGRAPH; PAPER; SUPPORT; RESISTANCE; ABSORB; PENETRATE; DEVELOP; COMPRISE; FILM; FORMING; RESIN; SIDE; PAPER; BASE; CONTAIN; ANION; POLYACRYLAMIDE; WATER; SOLUBLE; ALUMINIUM; SALT; AMPHOTERIC; POLYACRYLAMIDE

Derwent Class: A89; F09; G06; P83

International Patent Class (Main): G03C-001/79

International Patent Class (Additional): D21H-017/05; D21H-017/37;

D21H-017/63; D21H-027/00

File Segment: CPI; EngPI

?

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 原紙の両面をフィルム形成能ある樹脂で被覆してなる写真印画紙用支持体において、前記原紙が、アニオン性ポリアクリルアミド、両性ポリアクリルアミドおよび水溶性アルミニウム塩を含有することを特徴とする写真印画紙用支持体。

【請求項2】 原紙が、更にエポキシ化高級脂肪酸アミド及び／又はアルキルケテンダイマーを含有すると共に、紙料のpHが6～8の中性域で抄紙されてなる、請求項1に記載の写真印画紙用支持体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、写真印画紙用支持体に関し、特に原紙の両面をフィルム形成能のある樹脂で被覆した写真印画紙用支持体に関する。

【0002】

【従来技術】近年写真印画紙用支持体として、写真の現像・定着処理における処理液の浸透を防止すると共に、水洗や乾燥等に費す時間の短縮を図るために、原紙の両面をポリエチレン等のポリオレフィンにより被覆した、耐水性写真印画紙用支持体が好んで用いられている。

【0003】一方、原紙に関しては、抄紙工程においてアニオン性サイズ剤、アニオン性紙力増強剤、及びこれらアニオン性薬品をパルプに定着させることを目的として、安価なアルミニウム塩が紙料に添加使用され、結果的に酸性を示す、いわゆる酸性紙が従来用いられてきた。しかしながら、原紙強度の保存性改善、抄紙工程における白水のクローズド化、設備の腐食防止等の点で有利な中性紙が、近年一般紙において広く使用されるようになった。

【0004】ところで、印画紙用支持体原紙においては、現像処理時における該支持体の切断面からの現像液の浸透を防ぐために、強サイズ紙であることが必要である。従って、印画紙用支持体原紙として中性紙を使用する場合には、サイズ剤として自己定着性のあるアルキルケテンダイマーが使用されると共に、紙力剤としてカチオン性ポリアクリルアミドを用いられていた。

【0005】この場合、中性域（紙料pH＝6.0以上、7.5以下）での抄紙は、酸性域（紙料pH＝3.5以上、6.0未満）での抄紙と比べてワイヤー上での水切れが劣り、乾燥負荷が増大するという問題が生ずる上、アルキルケテンダイマーをサイズ剤として用いるためにプレスロール等のロール汚れが発生したり、抄紙された原紙の表面が滑り易くなるという欠点を有していた。

【0006】これらの欠点は、アクリルアミドとカチオン性モノマーとの共重合により得られる、特定の分子量と特定のカチオン価を有するカチオン性ポリアクリルアミドを使用することにより改善される（特開平4-131843号公報）。しかしながら、上記の系には、更

に、エポキシ化高級脂肪酸アミドと共にアニオン性ポリアクリルアミドを使用することが好ましいことも判明している。

【0007】更に、アニオン性ポリアクリルアミド、カチオン性ポリアクリルアミド及びアルキルケテンダイマーを使用し（特開昭57-197539号公報）、或いはアクリル酸又はメタクリル酸のアニオン基と、ジアクリルアミノ、アルキルアクリルアミド、ビニルピラゾール又はアルキルアクリロイルピペラジン等のカチオン基を含むと共に、分子量5,000～100万で両性のポリアクリルアミドを使用する一方、硫酸アルミニウムまたは塩化アルミニウムを実質的に使用しないで抄造した原紙を使用することにより、現像処理時における、支持体切断面からの現像液の浸透を少なくするという発明も開示されている（特開昭59-31949号公報）。

【0008】そこで、本発明者等は、サイズ剤について更に検討を進めた結果、アニオン性ポリアクリルアミド、両性ポリアクリルアミド及び水溶性アルミニウム塩を含有する、中性域のスラリーから抄紙した場合には、抄紙工程におけるワイヤー上での水切れを良好なものとすると共に、工程汚れの発生を防止することができること、及び得られた原紙の両面をポリオレフィン樹脂で被覆した印画紙用支持体は、その切断面からの現像液の浸透が著しく少なくなることを見出し本発明を完成するに至った。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の第1の目的は、現像時における現像液の浸透が少ない写真印画紙用支持体を提供することにある。本発明の第2の目的は、製造が容易で製造環境をも改善することのできる、写真印画紙用支持体を提供することにある。本発明の第3の目的は、抄紙工程におけるワイヤー上の紙料の水切れが良好であると共にロール汚れが発生しない中性紙の製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の上記の諸目的は、原紙の両面をフィルム形成能ある樹脂で被覆してなる写真印画紙用支持体において、前記原紙が、アニオン性ポリアクリルアミド、両性ポリアクリルアミドおよび水溶性アルミニウム塩を含有することを特徴とする写真印画紙用支持体によって達成された。

【0011】本発明におけるフィルム形成能ある樹脂には、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂の他、ポリブテン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリアクリル酸エステル等が包含されるが、これらの中でも、原紙に被覆する際の溶融押出し適性及び原紙との接着性の観点から、特にポリエチレンを使用することが好ましい。

【0012】これらのフィルム形成能ある樹脂の分子量

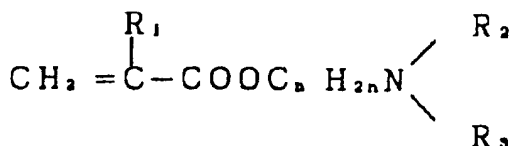
は、押し出しコーティングした被覆層中に白色顔料や着色顔料或いは蛍光増白剤を添加することが可能である限り、特に制限はないが、通常は20,000~200,000の範囲の分子量のものが用いられる。樹脂被覆層の厚さについては特に制限はなく、従来の印画紙支持体の樹脂層の厚さに準じて決めることができるが、一般にその厚さは15~50μmである。

【0013】樹脂被覆層中には、白色顔料、着色顔料或いは蛍光増白剤、フェノール、ビスフェノール、チオビスフェノール、アミン類、ベンゾフェノン、サリチル酸塩、ベンゾトリアゾール及び有機金属化合物といった安定化剤を添加することができる。特に、写真乳剤がその上に塗布される側の樹脂被覆層には、白色顔料及び着色顔料を添加することが好ましい。尚、樹脂を押し出しコーティングする際の押し出しコーティング設備としては、通常のポリオレフィン用押し出し機とラミネーターが使用される。

【0014】本発明において使用する両性ポリアクリルアミドは、アクリルアミド又はメタクリルアミドを主要なモノマー成分としながらアニオンモノマーとカチオンモノマーを共重合して得られる両性の共重合体であり、GPC法（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）によって測定される平均分子量が200万~500万のものであることが好ましく、特に200万~350万であることが好ましい。上記アニオンモノマーとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸及びイタコン酸等を挙げることができるが、これらの中でも特にイタコン酸を使用することが好ましい。

【0015】アクリルアミドと共重合するカチオン性モノマーとしては、下記化1で表されるジアルキルアミノアルキルメタクリレート及びその塩、

【化1】



並びに、下記化2で表されるジアルキルアミノアルキルアクリルアミド及びその塩が好ましい。

【化2】



上式中、R<sub>1</sub>は水素原子又は低級アルキル基を、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は低級アルキル基を、nは1~5の整数を表す。

【0016】上記のカチオン性モノマーの具体例を次に示すが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

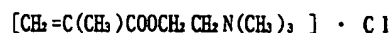
①メタクリル酸ジメチルアミノエチル



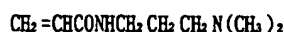
②メタクリル酸ジエチルアミノエチル



【0017】③メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩



④ジメチルアミノプロピルアクリルアミド



10 前記両性ポリアクリルアミドの使用量は、パルプに対して0.01重量%~5.0重量%であることが好ましく、特に0.2重量%~3.0重量%であることが好ましい。

【0018】本発明で使用するアニオン性ポリアクリルアミドは、アクリルアミドとアクリル酸又はメタクリル酸若しくは無水マレイン酸等との共重合体であり、アクリルアミドの一部をアクリルニトリルやアクリル酸エステル、スチレン等に部分置換した三元共重合体、或いはポリアクリルアミドの部分加水分解物等であって、光散乱光度計にて測定した分子量が50万~200万、好ましくは80万~140万の範囲のものをを用いる。

【0019】アニオン性ポリアクリルアミドの添加は、水で希釈したパルプスラリー中に、攪拌しつつアニオン性ポリアクリルアミドの水溶液を均一に分散させて行う。又、アニオン性ポリアクリルアミドの添加量は、パルプに対して0.1~3.0重量%であることが好ましく、特に0.3~1.5重量%であることが好ましい。上記アニオン性ポリアクリルアミドは、パルプスラリーに水溶性アルミニウム塩を添加することによりパルプに定着される。このような水溶性アルミニウム塩としては、特に硫酸アルミニウム及び塩化アルミニウムが好ましい。

【0020】水溶性アルミニウム塩の好ましい添加量は、紙料の0.1~2.0重量%となる量、特に0.2~1.0重量%となる量であることが好ましい。これ等の水溶性アルミニウム塩の添加によりパルプスラリーのpHが酸性側になる場合には、例えば水酸化ナトリウム、アルミン酸ナトリウム等のアルカリ性物質を添加してpHを6.0~7.5の中性域にコントロールすることが、原紙の保存性、ひいては写真印画紙用支持体の保存性を良好にする上で好ましい。

40 【0021】本発明においては、写真印画紙に使用することのできる強サイズ紙とする観点から、原紙を製造する紙料中に上記両性ポリアクリルアミド、アニオン性ポリアクリルアミド及び水溶性アルミニウム塩を用いると共に、更にエポキシ化高級脂肪酸アミド及び/又はアルキルケテンダイマーを添加することが好ましい。本発明で使用するエポキシ化高級脂肪酸アミドはサイズ剤として作用するものであり、その具体例としては、例えば特  
50 公昭38-20601号公報、同39-4507号公報

及び米国特許第3,692,092号に記載されているような、脂肪酸と多価アミンの縮合により得られるもの、特開昭51-1705号公報に記載されているような、アルケニルコハク酸と多価アミンとの反応により得られるもの等を挙げることができる。

【0022】本発明においては、上記脂肪酸の中でも炭素数8ないし30の高級脂肪酸モノカルボン酸及び多価カルボン酸が好ましく、特に炭素数12~25のものが好ましい。このような脂肪酸カルボン酸の具体例としては、例えばステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、アラキシン酸、ベヘン酸、トール油脂肪酸、アルキルコハク酸、アルケニルコハク酸等を挙げることができるが、これらの中でも特にベヘン酸が好ましい。脂肪酸は2種以上を併用しても良い。

【0023】又、前記多価アミンとしては、ポリアルキレンポリアミンが好ましく、中でもアミノ基の間にメチレン基を2乃至3個有するものが好ましい。具体例としてはジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ジプロピレントリアミン、トリプロピレントトラミン、アミノエチルエタノールアミン等が挙げられる。

【0024】本発明においては、機械的撹拌によってバルブからサイズ剤が脱落しないように、特に脂肪酸カルボン酸と多価アミンの反応物を、エピクロルヒドリンを用いて4級塩として使用することが好ましい。本発明におけるエポキシ化高級脂肪酸アミドの使用量は、バルブに対して0.1~3.0重量%であることが好ましく、特に0.3~1.5重量%であることが好ましい。

【0025】本発明で使用するアルキルケテンダイマーとしては、炭素数が8~30の高級脂肪酸からなるものが好ましく、特にベヘン酸からなるアルキルケテンダイマーを使用することが好ましい。添加量は、バルブに対して0.1~3.0重量%であることが好ましく、特に0.3~1.5%であることが好ましい。本発明においては、更にポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンを湿潤紙力増強剤として、バルブに対して0.1~0.7重量%添加することが好ましい。

【0026】本発明においては、必要に応じてクレイ、タルク、カオリン、炭酸カルシウム、酸化チタン又は尿素樹脂微粒子等の充填剤；ロジン、高級脂肪酸塩、パラフィンワックス、アルケニルコハク酸無水物、スチレンアクリル酸共重合体等のサイズ剤；カチオンスターチ、アニオンポリアクリルアミド、カチオンポリアクリルアミド、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン等の紙力剤；メラミンホルマリン縮合物等の湿潤紙力剤；その他染料、蛍光増白剤、消泡剤等を添加しても良い。

【0027】紙料への各薬品の添加方法は、アニオン性ポリアクリルアミド、水溶性アルミニウム塩、アルカリ性物質、両性ポリアクリルアミドの順序で添加することが好ましい。アルカリ性物質は、紙料の最終のpHが

6.0~7.5となるように調整しながら添加する。エポキシ化高級脂肪酸アミド及びアルキルケテンダイマーはいかなる添加順序においても良好なサイズ性を示すが、特に上記添加順序における前半において添加した方が分散が良く、サイズ性の点で好ましい。必要に応じて加えるポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン等の湿潤紙力剤の添加順序も任意である。

【0028】上記の原紙基体には、各種の水溶性添加剤を含有する液をサイズプレス、タブサイズ又はゲイトロールコーター等で含浸・塗布しても良い。係る水溶性添加剤としては、例えば、澱粉、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、アルギン酸ナトリウム、セルロースサルフェート、ゼラチン、カゼイン等の高分子化合物、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム等の金属塩がある。

【0029】上記水溶性添加剤を含有する液中には、更にグリセリン、ポリエチレングリコール等の吸湿性物質；染料、蛍光増白剤等の着色・増白物質；苛性ソーダ、アンモニウム水、塩酸、硫酸、炭酸ナトリウム等のpHコントロール剤を添加しても良い。又、必要に応じて顔料等も該水溶液中に添加することができる。原紙基体の種類及び厚さは特に限定されるものではないが、坪量としては、50g/m<sup>2</sup>~250g/m<sup>2</sup>が望ましい。

【0030】又、写真印画紙の平面性の観点から、表面の平滑性及び平面性に優れた原紙が望ましく、マシンカレンダー及びスーパーカレンダー等で熱及び圧力を加えて表面処理することが好ましい。本発明の写真印画紙用支持体は、その光沢面に写真乳剤層が塗布乾燥されて写真印画紙となるが、他面に、例えば特開昭62-6256号公報に開示されている印字保存層を設けることができる等、様々な態様が可能である。

【0031】

【発明の効果】本発明の写真印画紙用支持体は、アニオン性ポリアクリルアミド、両性ポリアクリルアミド及び水溶性アルミニウム塩を用いると共に、必要に応じて更にエポキシ化高級脂肪酸アミド及び／又はアルキルケテンダイマーを併用して中性域で抄紙した原紙を用い、その両面をフィルム形成能ある樹脂で被覆したものである。切断面端部からの現像液の浸透を著しく低減させることができる。又、写真印画紙用支持体の製造工程におけるワイヤー上での水切れを改善することができる。上、エポキシ化脂肪酸アミドをサイズ剤として使用することにより、製造コストを大巾に改善することもできる。

【0032】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0033】実施例1

L B K P / L B S P / N B S P の重量比が 70 / 15 / 15 である木材パルプを叩解し、カナディアンフリーネスが 250 ミリリットルのパルプスラリーを得た。このパルプスラリーを攪拌しながら、①アニオンポリアクリルアミド（アクリル酸 10 モル%とアクリルアミド 90 モル%の共重合体で、平均分子量が 80 万のもの）1.0 重量%、②両性ポリアクリルアミド（イタコン酸 3 モル%、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドの硫酸塩 4 モル%、及びアクリルアミド 93 モル%の共重合体で、平均分子量が 80 万のもの）1.0 重量%、③硫酸アルミニウム 0.7 重量%、④ポリアミドポリアミンエピクロヒドリン 0.2 重量%、⑤エポキシ化ベヘン酸\*

\*アミド 0.8 重量%（いずれも絶乾パルプ重量に対する重量%）を加えた後、pH が 7 となるように、⑥水酸化ナトリウムを加えた。

【0034】得られた紙料につき、J I S P - 8121 に準じて濾水度を測定したところ、290 ミリリットルと、脱水性が良好であった。次いで、このパルプスラリーから 180 g/m<sup>2</sup> となるように抄造した原紙の表面に、下記表 1 の組成を有する溶液をサイズプレスし、液の付着量が 30 g/m<sup>2</sup> となるように付着させた。

【0035】

【表 1】

ポリビニルアルコール	:	5.0 重量%
塩化カルシウム	:	4.0 重量%
蛍光増白剤	:	0.5 重量%
消泡剤	:	0.005 重量%
水	:	90.495 重量%

【0036】得られたサイズ液付着紙の厚みを、マシンカレンダーを用いて 173 μm に調整した後、裏面にコロナ放電処理を施し、次いで密度 0.980 g/m<sup>2</sup> のポリエチレンを約 30 μm コーティングした。更におもて面（写真乳剤塗布側）にコロナ放電処理を施した後、10 重量%の酸化チタンを含有する密度 0.960 g/m<sup>2</sup> のポリエチレンを約 30 μm コーティングし、写真印画紙用支持体を得た。得られた写真印画紙用支持体にカラー乳剤を塗布してカラー印画紙を作製した。得られたカラー印画紙を自動現像機を用いて現像処理し、処理後の印画紙について、端部からの処理液の浸透深さを測定したところ、処理液の浸透深さは 0.43 mm と小さく、良好な写真印画紙であることが確認された。

【0037】実施例 2

実施例 1 で用いた両性ポリアクリルアミドの代わりに、イタコン酸 3 モル%、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドの硫酸塩 6 モル%及びアクリルアミド 91 モル%からなる平均分子量 280 万の両性ポリアクリルアミドを用いると共に、硫酸アルミニウムの添加量を 0.5 % に変えた他は、実施例 1 と全く同様にして紙料を作製した。濾水度は 300 ミリリットルと良好であった。次いで、実施例 1 と同様にしてカラー印画紙を作製し、現像処理後の端部からの処理液の浸透深さを測定したところ、処理液の浸透深さは 0.38 mm と小さく、極めて良好な写真印画紙であることが確認された。

【0038】実施例 3

実施例 2 で用いた両性ポリアクリルアミドの添加量を 1.5 重量%、アニオン性ポリアクリルアミドの添加量を 0.5 重量%とした他は、実施例 2 と全く同様にして紙料を作製した。濾水度は 300 ミリリットルと良好であった。次いで、実施例 1 と同様にしてカラー印画紙を

20 作製し、現像処理後の端部からの処理液の浸透深さを測定したところ、処理液の浸透深さは 0.33 mm と小さく、極めて良好な写真印画紙であることが確認された。

【0039】比較例 1。実施例 1 で用いた両性ポリアクリルアミドを添加せず、実施例 1 のアニオンポリアクリルアミドの添加量を 2.0 重量%に変え、エポキシ化ベヘン酸アミドをエポキシ化ステアリン酸アミドに変えた他は、実施例 1 と全く同様にして紙料を作製した。濾水度は 240 ミリリットルと低く、抄紙の際の水切れが不良であった。次いで、実施例 1 と同様にしてカラー印画紙を作製し、現像処理後の端部からの処理液の浸透深さを測定したところ、処理液の浸透深さは 0.65 mm と大きく、写真印画紙としては不良であることが確認された。

【0040】比較例 2。実施例 1 のアニオンポリアクリルアミドを添加せず、両性ポリアクリルアミドを 2 重量%添加した他は、比較例 1 と全く同様にして紙料を得た。濾水度は 280 ミリリットルと使用可能な範囲であった。次いで、実施例 1 と同様にしてカラー印画紙を作製し、自動現像機で処理したところ、現像処理後の端部からの処理液の浸透深さは 0.62 mm と大きく、写真印画紙としては不良であることが確認された。

【0041】比較例 3。比較例 1 のアニオンポリアクリルアミドの代わりに、カチオンポリアクリルアミド（メタクリル酸ジメチルアミノエチル 10 モル%とアクリルアミド 90 モル%の共重合体で、平均分子量が 60 万のもの）2.0 重量%を添加した他は、比較例 1 と全く同様にして紙料を調整した。濾水度は 300 ミリリットルと良好であった。次いで、実施例 1 と同様にしてカラー印画紙を作製し、自動現像機を用いて処理したところ、現像処理後の端部からの処理液の浸透深さは、0.91